

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-037962

(43)Date of publication of application : 19.02.1991

(51)Int.Cl. H01M 4/64

(21)Application number : 01-170139 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1989 (72)Inventor : HOSHIHARA NAOTO
SUZUI YASUHIKO
TAKAMI NOBUYUKI
TAKAHASHI KATSUHIRO

(54) LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep maintenance-free capability and to increase high-temperature durability by forming a specific Pb-Sb-Sn alloy layer on the surface of a grid made of a specific Pb-Ca base alloy and by making the lateral length of a grid mesh longer than its longitudinal length.

CONSTITUTION: A Pb-Sb-Sn alloy layer comprising 0.8-50wt.% Sb, 1.0-10wt.% Sn, and the balance Pb is formed on the surface of a grid made of a Pb-Ca base alloy comprising 0.02-0.15wt.% Ca, 0-5.0wt.% Sn, and the balance Pb. A grid in which lateral length of a grid mesh is longer than its longitudinal length is used. The maintenance-free capability of a battery is kept and furthermore its high-temperature durability is increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-37962

⑬ Int. Cl. 1

H 01 M 4/64

識別記号

庁内整理番号

A 6821-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑤ 発明の名称 鉛蓄電池

② 特願 平1-170139

② 出願 平1(1989)6月30日

⑦ 発明者	星 原 直人	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発明者	鈴 井 康 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発明者	高 見 宜 行	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発明者	高 橋 勝 弘	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑦ 代理人	弁理士 粟野 重幸	外1名	

明細書

1. 発明の名称

鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

① カルシウム (Ca) を 0.02 wt% ~ 0.15 wt%, スズ (Sn) を 0 ~ 5.0 wt% 含み、残部が鉛 (Pb) からなる Pb - Ca 系合金製の格子体表面に、アンチモン (Sb) を 0.8 wt% ~ 5.0 wt%, Sn を 1.0 wt% ~ 10 wt%, 残部が Pb からなる Pb - Sb - Sn 合金層を有し、格子目の 1 の横の長さが縦の長さよりも長い格子体を備えたことを特徴とする鉛蓄電池。

② Ca を 0.05 wt% ~ 0.12 wt%, Sn を 0.1 wt% ~ 1 wt% 含み、残部が Pb からなる Pb - Ca - Sn 合金の母材シートと、その片面あるいは両面に Pb - Sb - Sn 合金層を有する鉛合金シートよりなるエキスバンド格子を備えたことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の鉛蓄電池。

③ エキスバンド格子の菱形格子目の横の長さが

縦よりも長く、かつ、極板の寸法も横の寸法のほうが縦の寸法よりも長い特許請求の範囲第 1 項記載の鉛蓄電池。

④ Pb - Ca - Sn 合金の母材表面に、厚みが母材合金の 1.0 % 以下の薄い層からなる Pb - Sb - Sn 合金層を有する格子を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は鉛蓄電池に関するものであり、とくに、自動車用メンテナンスフリー形鉛蓄電池の高温耐久性を改善し、充放電サイクル寿命の向上を図るものである。

従来の技術

一般乗用車の普及とともに、自動車用鉛蓄電池に対しても保守管理の不要なメンテナンスフリー化が要求されるようになってきた。その為、自己放電が少なく、液漏れの少ないメンテナンスフリー形電池用の格子合金として、Pb - Ca 系合金

が実用化されてきた。

また、近年のカーエレクトロニクスの発展により電装品の装着が増え、電池に対する負荷が増大してきた。さらに、エンジンルーム内が緻密になるとともに、自動車の増加で機器が重なり、電池が高温状態で使用されることが多くなってきた。このように、電気負荷が増加し、環境温度が高くなり非常に苛酷な条件で使われるようになってきた。

そのため、Pb-Ca系合金を格子に用いてメンテナンスフリー性を有しながら、耐久力を高めるために、Pb-Ca-Sn三元合金製の圧延シートを格子に用いて耐食性を高めたり、格子断面積を大きくしたり、活物質量を増やしさらに活物質で格子を包み込む構造を構成させるなどの手段が開発されてきた。

このように市場の強い要望であるメンテナンスフリー性能をPb-Ca系合金の開発で達成するとともに、苛酷な使用条件に対する耐久力を高めるために、種々な改善方法が開発されてきた。

格子体表面に、アンチモン(Sb)を0.8wt%～50wt%、Snを1.0wt%～10wt%、残部がPbからなるPb-Sb-Sn合金層を有し、格子目の1目の横の長さが縦の長さより長い格子体を有する格子を用いることにより、Pb-Ca系合金のメンテナンスフリー性能を維持しながら高温に対する耐久力を向上させるものである。

とくに、Caを0.05wt%～0.12wt%、Snを0.1wt%～1wt%、残部がPbからなるPb-Ca-Sn合金を母材シートとし、その片面あるいは両面にPb-Sb-Sn合金層を有する鉛合金シートを用い、上記鉛合金シートを加工してエキスパンド格子とするものである。上記エキスパンド格子の菱形格子目の横の長さが縦よりも長く、かつ、極板の寸法も横の寸法のほうが縦の寸法よりも長い極板を用いることにより、高温下での寿命性能を改善するものである。

さらにPb-Ca-Sn合金の母材表面に、厚みが母材合金の1.0%以下の薄い層からなるPb-Sb-Sn合金層を有するエキスパンド格子を

また、市場の苛酷な条件が進むに連れて、電池の劣化モードも変化している。そこで、苛酷な使用条件を克服するように、寿命モードを変えるような改善を図り、市場の要望に対応する必要がある。

発明が解決しようとする課題

本発明はメンテナンスフリー性を維持しながら、高温雰囲気中での耐久性を高めて長寿命化を図るものである。

すなわち、カーエレクトロニクスの発展で車両に付加される電装品が増大し、エンジンルーム内が緻密になり、一方では道路事情も渋滞が増加しエンジンルーム内が高温状態になる傾向が急増してきた。そこで、電池に対しても、耐食性を高め格子の変形を防ぎ、高温耐久性を改善して、寿命性能を向上させるものである。

課題を解決するための手段

本発明は、カルシウム(Ca)を0.02wt%～0.15wt%，スズ(Sn)を0～5.0wt%，残部が鉛(Pb)からなるPb-Ca系合金製の

用いることにより、Pb-Ca-Sn合金の優れたメンテナンスフリー性能を維持して、さらに長寿命を達成するために高温耐久力の向上をはかるものである。

格子表面層に異種合金製の薄層を形成する方法としては、母材合金板と異種合金箔とを重ね合わせて圧延する方法、あるいは母材合金格子に異種合金を電析させるなどの方法がある。

なお、本発明は正極、負極両方に用いてもよいが、正極だけに用いたほうがメンテナンスフリー性能の低下がほとんど見られないで、メンテナンスフリー性能を直視する場合は、異種合金層を有する格子は正極用に用い、負極用はPb-Ca-Sn合金格子を用いるとよい。

作用

本発明はPb-Ca系合金格子の表面層にPb-Sb-Sn合金層を有し、格子目の大きさが縦よりも横が長い格子体を備えることにより、Pb-Ca系合金格子のメンテナンスフリー性能を維持しながら、高温中で使用されたときの耐食性を

向上させるとともに、極板の上部への伸びを抑制して、ショートを防ぐ。そして、結果的に長寿命化を図るものである。

すなわち、格子表面に形成された Pb-Sb-Sn合金層中のSbは使用中に正極活性物質に吸着されて、活性物質の粗大化を抑制し、微細な結晶構造を保つとともに活性物質同志の結合力を高める働きがあると考えられる。そのため、苛酷な使用条件に対しても容量低下を極力押さえる効果がある。

一般に高温状態で使用されると、格子強度は低下する傾向になり、腐食も進みやすくなる。そして、腐食が大きくなると生成した腐食酸化層の体積膨張により、極板寸法が増長する。とくに、エキスバンド格子の場合極板の高さ方向に伸びる傾向がある。これは両サイドに枠骨がないので高さ方向へ増長すると考えられる。そこで本発明を用いると、格子表面のPb-Sb-Sn合金層の耐食性がすぐれているので極板寸法の増長を防ぐことができる。また、格子表面の一部分にPb-Sb-Sn合金層を形成させるために、格子の表面状

態によって腐食の侵食状態が異なる。このことが極板の高さ方向への寸法増長を抑制する働きがある。

従来、エキスバンド格子の高さ方向への耐久強度を高めるために、格子目の形状を縦長にする傾向があった。しかしながら、本発明は上記したように、格子表面の一部分にPb-Sb-Sn合金層を形成させることにより、極板の高さ方向への寸法増長を抑制するとともに、格子目の形状を従来の発想とは逆に、横長にすることにより、極板寸法の横方向へ増長させ、また極板自体の形状も高さよりも横の長さを長くすることで、より一層横方向へ寸法を増長させるものである。

このような構成により、極板の高さ方向への増長を抑制し、格子と活性物質との結合力を維持して、寿命の向上を図り、さらに極板の高さ方向への伸びを抑制し、極板上部でのショートを防ぐものである。

一方、格子表面の合金層は非常に薄く、Pb-Ca系合金母材の厚みに対して10%以下である。

格子体の電気化学特性はPb-Ca系合金の特性を有しており、高い水素過電圧を有している。そのため、本発明の電池は自己放電が少なく、電解液の減少も少ないPb-Ca系合金のもつ優れたメンテナンスフリー性能を維持している。

なお、格子表面積のSbの量は0.8wt%未満では本発明の充電効率を高める顕著な効果が認められなかった。また、5.0wt%を越えると、Sbの負極への析出量が急増するなどにより、充電速度が増加し、メンテナンスフリー性能が低下するので、メンテナンスフリーを要望される分野へは適していない。

母材合金には0.02wt%~0.15wt%のCaを含有させることで優れたメンテナンスフリー性能を発揮する。Caは0.15wt%を越えると耐食性が低下するので好ましくない。また、5.0wt%以下のSnを加えることにより、さらに耐食性が向上する。とくに、0.05wt%~0.12wt%のCaと0.1wt%~1.0wt%のSnを含有するPb合金製の冷間圧延シートを加工し

たエキスバンド格子を用いることで優れたメンテナンスフリー性能を発揮する。

実施例

つきに、実施例により本発明の構成と効果について説明する。

Pb-0.07wt%Ca-0.25wt%Sn合金を用いて、厚さ10mm、幅80mmの連続鋳造板をつくり、母材とした。

この母材合金板に厚さ0.1mmのPb-5.0wt%Sb-5.0wt%Sn合金層を重ね合わせて冷間圧延を行い、表面に異種合金層を有する圧延シートを作った。

上記圧延シートをエキスバンド加工して第2図に示す格子Gとした。格子目の形状は、aで示す横の長さと、bで示す縦の長さがそれぞれ横20mm、縦10mmの形状(A)と、横20mm、縦15mmの形状(B)、横20mm、縦20mmの形状(C)と、横20mm、縦25mmの形状(D)の4種類を作った。

上記4種類のエキスバンド格子Gを用いて、それ

それ正極板をつくった。上記正極板と Pb-0.07 wt% Ca-0.25 wt% Sn 合金母材を用いた負極板とをポリエチレンの多孔性シートからなるセパレータを介して、極板群を構成し、それぞれ電池 (A, B, C, D) を組み立てた。

電池は電圧 12 V、5 時間率容量が 4.8 A·h とした。

比較例として、Pb-0.07 wt% Ca-0.25 wt% Sn 合金母材を用い、電池 (A) と同じ格子体の正極板と負極板を使って、電池 (E) を組み立てた。

これらの電池 (A~E) を用いて充放電サイクル寿命試験を行った。

試験は放電を 25 A で 4 分間行い、充電を 15.5 V の定電圧で 10 分間 (最大電流 25 A) 行う充放電を 1 サイクルとした。そして、500 サイクルごとに 300 A で 30 秒間放電した。この 30 秒目の電圧が 7.2 V 以下になったときを寿命とした。なお、試験は 80 °C の雰囲気中で行った。

第 1 図にその充放電サイクル寿命試験結果を示

トする危険性が非常に高い。

上記試験結果から、本発明の電池 (A, B) は高温雰囲気で充放電サイクルをくり返しても、格子と活物質との密着性を保ち、長寿命を達成するとともに、極板上部でのショートの発生を防いでいる。しかし、従来電池 (E) をはじめ比較に用いた電池 (C, D) は極板の縦方向への伸びが大きく、格子と活物質との剥離が促進される。さらに、上部ショートの危険性もある。

なお、放電サイクル中の電解液の減少量は本発明の電池 (A) も従来電池 (E) と同様に少なかった。

発明の効果

このように本発明は優れたメンテナンスフリー性能を有しながら、高温耐久性を大幅に改善するものであり、近年の車両のエンジンルーム高温化傾向に適した電池を供給するものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の電池の充放電サイクル試験結果を示す図、第 2 図は本発明の格子の一例を示す

す。

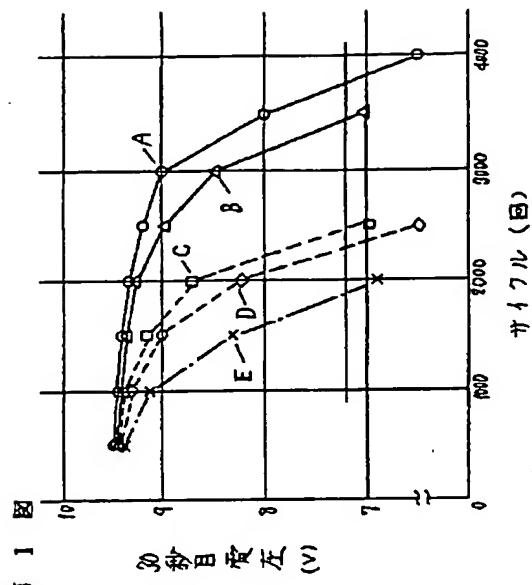
図から明らかなように本発明の電池 (A, B) は優れた寿命性能を有している。一方、格子目の形状を縦横同じとした電池 (C)、縦を長くした電池 (D) は、比較例として用いた従来電池 (E) に比べて寿命回数は長かったが、本発明の電池 (A, B) よりは短寿命であった。

つぎに、この寿命になった電池 (A, B, C, D, E) を分解し、極板の劣化状態を調べた。各電池の正極板は変形が見られ、格子と活物質との剥離が容量低下の大きな原因であった。とくに、本発明の電池 (A, B) の極板は縦方向には 1.5 % と小さな伸びであり、横が 2.5 % と大きかった。一方、電池 (C, D) は横の伸びは 2 % と本発明の電池 (A, B) よりも小さかったが、縦のほうは 6.5 % と大きな伸びを示した。また、従来電池 (E) も横は 2 % と小さいが、縦は 7 % と大きく伸びていた。本実施例の電池ではショートは見られなかった。しかし、電池 (C, D, E) は縦の伸びが大きく、セパレータ上部で負極とショート

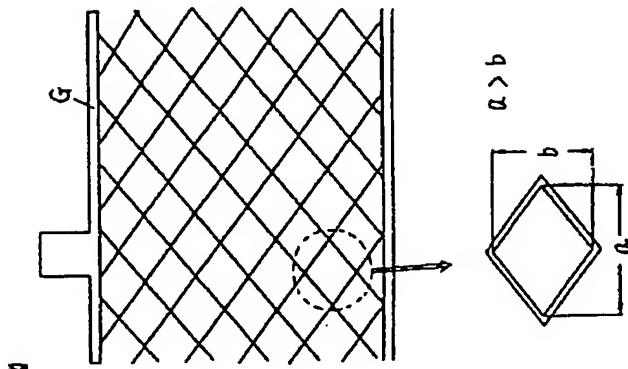
である。

A, B …… 本発明の電池、C, D …… 比較例の電池、E …… 従来例の電池。

代理人の氏名 井理士 萩野重孝 ほか 1 名



第1図



第2図